

JP99/02273

11.06.99

EU

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 30 JUL 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 7月23日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第207328号 ✓

出 願 人

Applicant(s):

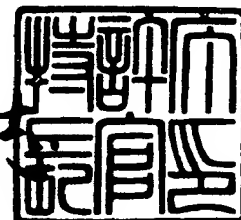
鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 7月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山 佐 建 志



【書類名】 特許願
【整理番号】 KEN-3544
【提出日】 平成10年 7月23日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 20/18
【発明の名称】 重合体及び用途
【請求項の数】 32
【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80
鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 中川 佳樹

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80
鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 藤田 雅幸

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80
鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

【氏名】 北野 健一

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特平10-207328

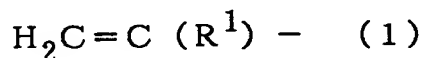
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体及び用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一つの末端に一般式 1 :



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1~20 の炭化水素基である)

で表される基を持つ重合体 (I) をリビングラジカル重合系に添加して製造されるブロック共重合体。

【請求項 2】 一般式 1 において R^1 が水素である場合の請求項 1 記載のブロック共重合体。

【請求項 3】 重合体 (I) が、スチレン系重合体である請求項 1、2 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 4】 重合体 (I) が、(メタ)アクリル系重合体である請求項 1~3 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 5】 重合体 (I) のガラス転移点が 25℃ 以上であることを特徴とする請求項 1~4 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 6】 重合体 (I) が一般式 1 で表される基を一つだけ持つことを特徴とする請求項 1~5 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 7】 重合体 (I) の数平均分子量が、500~100000 である請求項 1~6 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 8】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重合体 (I) の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) の値が 1.8 以下である請求項 1~7 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 9】 重合体 (I) が、制御ラジカル重合により製造されたことを特徴とする請求項 1~8 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 10】 重合体 (I) が、リビングラジカル重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項 9 記載の重合体。

【請求項 11】 重合体 (I) が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第 7 族、8 族、9 族、10 族、または 11 族

元素を中心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合して製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項 10 記載の重合体。

【請求項 12】重合体 (I) を製造する際の触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体である場合の請求項 11 記載の重合体。

【請求項 13】重合体 (I) を製造する際の触媒とする金属錯体が銅錯体である場合の請求項 12 記載の重合体。

【請求項 14】重合体 (I) が、連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合して製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項 9 記載の重合体。

【請求項 15】重合体 (I) が、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として製造されたことを特徴とする請求項 10～13 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 16】重合体 (I) が、アリルハロゲン化物を開始剤として製造されたことを特徴とする請求項 15 記載の重合体。

【請求項 17】重合体 (I) が、一般式 2

$$-C(R^2)(R^3)(X) \quad (2)$$

(式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

で表される末端構造を有するビニル系重合体のハロゲン基をアルケニル基含有置換基に変換することにより製造されたことを特徴とする請求項 1～16 のいずれか一項に記載の重合体。

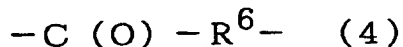
【請求項 18】重合体 (I) が、一般式 3 :

$$M^+ O^- - R^4 - C(R^5) = CH_2 \quad (3)$$

(式中、 R^4 は、1 個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数 1～20 の 2 価の有機基を表す。 R^5 は、水素、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 6～10 のアリール基又は炭素数 7～10 のアラルキル基を表す。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は 4 級アンモニウムイオンを表す。)

で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで、一般式 2 の末端ハロゲンを置換することにより製造されることを特徴とする請求項 17 記載の重合体。

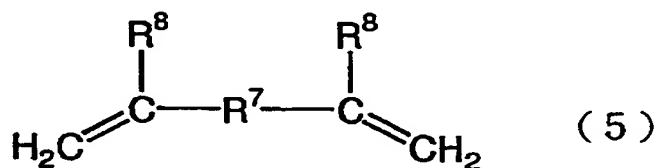
【請求項 19】一般式 3 において、 R^4 が、下記一般式 4 で表される 2 価の有機基である請求項 18 記載の製造方法。



(式中、 R^6 は、直接結合、又は、1 個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでもよい炭素数 1 ～ 19 の 2 価の有機基を表す。)

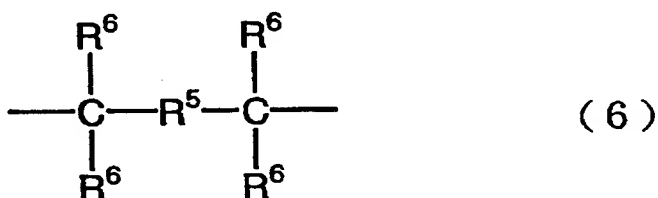
【請求項 20】重合体 (I) が、リビングラジカル重合の重合中あるいは重合終了後に一般式 5 :

【化 1】



(R^7 は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基あるいは一般式 6 :

【化 2】

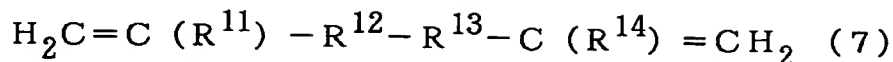


(上の式中、 R^9 は酸素原子、窒素原子あるいは炭素数 1 ～ 20 の有機基、 R^{10} は水素原子あるいはメチル基であり同じでも異なってもよい) の構造を持つ基であり、且つ、 R^8 は水素原子あるいはメチル基である} で示される化合物を添加することにより製造されることを特徴とする請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 21】重合体 (I) が、リビングラジカル重合の重合中あるいは重合終了後にラジカル重合性の高いアルケニル基とラジカル重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を添加することにより製造されることを特徴とする請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 22】ラジカル重合性の高いアルケニル基とラジカル重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物が一般式 7 で示される化合物である請求項 21

記載の重合体。



(式中、 R^{11} 、 R^{14} は水素またはメチル基、 R^{12} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、またはortho-、meta-、para-フェニレン基、 R^{13} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

【請求項23】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合で製造される重合体鎖のガラス転移点が25℃以下であることを特徴とする請求項1~22のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項24】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合で製造される重合体が、スチレン系重合体である請求項1~22のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項25】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合で製造される重合体が、(メタ)アクリル系重合体である請求項1~22のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項26】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する重合系であることを特徴とする請求項1~25のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項27】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体である場合の請求項26記載の重合体。

【請求項28】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅錯体である場合の請求項27記載の重合体。

【請求項29】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合が2官能以上の開始剤から開始することを特徴とする請求項1~28の重合体。

【請求項30】ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重合体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が

1. 8以下である請求項1～29のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項31】請求項1～30のいずれか一項に記載の重合体を主成分とする熱可塑性エラストマー。

【請求項32】請求項1～30のいずれか一項に記載の重合体を主成分とする耐衝撃性改良材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は末端にアルケニル基を有する重合体をリビングラジカル重合系に添加することによりブロック共重合体を製造する方法、その重合体及びその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

異なる種類の重合体ブロックが結合したブロック共重合体は、一般に異なるモノマーを連続して重合することにより製造される。これまでに様々な重合方法が開発され、それらを利用したブロック共重合体の製造の試みが行われている。しかし、カチオン重合を利用した場合は、成長種であるカルベニウムイオンが不安定なため、重合の制御は困難であった。近年、カチオン重合の成長カルベニウムイオンの異性化や連鎖移動反応、停止反応を抑えた、いわゆるリビングカチオン重合の例が報告された。例えば、東村ら (Macromolecules, 17, 265, 1984) はヨウ化水素とヨウ素を組み合わせた開始剤を用いてビニルエーテルを重合し、カチオンリビング重合が可能であることを報告している。しかし、この開始剤による重合は、電子供与性の大きいアルコキシ基を持つカチオン重合性に富む単量体に限定されることや、また、開始剤が不安定であり、取り扱いも煩雑であるなど種々の問題があった。

【0003】

一方、ケネディら (特開昭62-48704、特開昭64-62308) は、有機カルボン酸やエステル類あるいはエーテル類を開始剤として、ルイス酸と組み合わせて、イソブチレンなどのオレフィン単量体を重合し、オレフィン

単量体においてもカチオンリビング重合が可能であることを示した。この方法は、いくつかの改良がなされ、日本ゼオン（特公平 7-59601）により、アミン類の添加により連続的なモノマー添加でブロック共重合体を得ることに成功している。この方法では塩化メチレンとヘキサンからなる混合溶媒中で、イソブチレン重合体とスチレン重合体からなるイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法が示されている。しかしながら、これら炭素数 1 又は 2 のハロゲン化炭化水素は取扱いが困難であったり、環境への排出を防ぐために大がかりな装置が必要となりコスト上昇を招く、といった問題がある。一方、トルエン等の非ハロゲン系溶媒中での重合も可能ではあるが、モノマーによりその適正な極性は非常に微妙な調整が必要であり、反応性の異なる 2 種以上のモノマーを連続して重合する条件を設定することは非常に困難である。

【0004】

一方、近年、制御ラジカル重合、更にはリビングラジカル重合が開発され、リビング重合をよくコントロールできるようになってきた。Matyjaszewskiらは、後に説明する原子移動ラジカル重合を利用して、連続的にモノマーを添加する方法や、マクロイニシエーターを用いた方法により、ブロック共重合体を合成する方法を報告している。しかし、これらの方法では、モノマーごとに最適な重合条件が異なるために異なるモノマーを連続して重合することが困難であったり、マクロイニシエーターの末端に次に重合するモノマーに最適な開始剤末端を導入するのが困難だったりとの問題が生じることがある。

【0005】

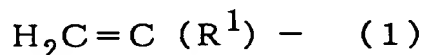
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、様々な重合体とリビングラジカル重合ポリマーとのブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも一つの末端に一般式 1：



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1~20の炭化水素基である)

で表される基を持つ重合体(I)をリビングラジカル重合系に添加して製造されるブロック共重合体である。

【0007】

この重合体(I)は、好適には制御ラジカル重合、更に好ましくは、リビングラジカル重合、特に好ましくは原子移動ラジカル重合により重合され、末端基は、その開始剤、様々な官能基変換により導入される。また、この重合体(I)は分子量分布が狭いなどの特徴も持つ。

重合体(I)を添加するリビングラジカル重合については特に限定されないが、原子移動ラジカル重合が好ましい。

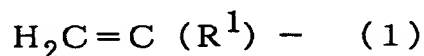
【0008】

また、本発明のブロック共重合体は、熱可塑性エラストマーや耐衝撃性改良材として利用される。

【0009】

【発明の実施の形態】

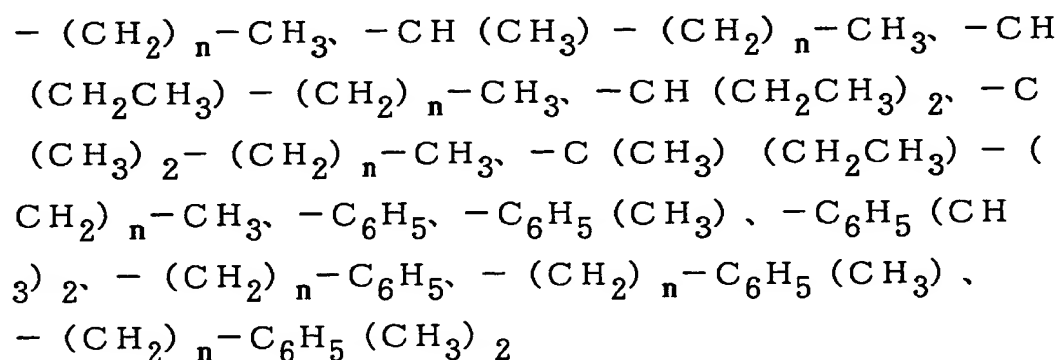
本発明は、少なくとも一つの末端に一般式1:



で表される基を持つ重合体(I)をリビングラジカル重合系に添加して製造されるブロック共重合体である。

【0010】

一般式1において、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1~20の炭化水素基であり、具体的には以下のような基が例示される。



(n は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、水素原子が好ましい。

【0011】

重合体(I)の一般式1に示される基の数は、特に限定されない。目的とするブロック重合体の構造により、1つのもの、2つのもの、あるいは、それ以上の数を持つものが選択される。

<モノマー>

本発明の重合体(I)の主鎖は限定されないが、ビニル系重合体が好ましい。構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸- n -プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸- n -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸- n -ペンチル、(メタ)アクリル酸- n -ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸- n -ヘプチル、(メタ)アクリル酸- n -オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロ

エチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わず、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0012】

本発明の重合体(I)は、特に制限はないが、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子

量の比が好ましくは 1.8 以下であり、さらに好ましくは 1.6 以下であり、最も好ましくは 1.3 以下である。

本発明の重合体 (I) の数平均分子量は特に制限はないが、500~100000 の範囲が好ましく、3000~40000 がさらに好ましい。

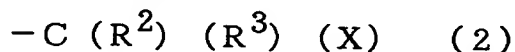
重合体 (I) のガラス転移点は、製造されるブロック共重合体の物性等から 25℃ 以上であることが好ましい。

<重合体 (I) の製造法>

重合体 (I) を製造する方法としては特に限定されないが、制御ラジカル重合を用いることが好ましい。制御ラジカル重合としては、連鎖移動剤を用いる重合や近年開発されたリビングラジカル重合が挙げられ、後者が重合の制御の点から好ましい。

【0013】

重合体 (I) の末端に一般式 1 で表される基を導入する方法は、特に限定されないが、一般式 1 で示される基を持つ開始剤を用いてリビングラジカル重合を行う方法や、連鎖移動剤を用いる重合やリビングラジカル重合等により製造される一般式 2 :



(式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基に由来する 1 価の有機基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

で表される末端構造を有するビニル系重合体のハロゲン基をアルケニル基含有置換基に変換することにより製造する方法、リビングラジカル重合系においてその成長末端と反応しうる基と一般式 1 で示される基を持つ化合物を添加する方法等が挙げられる。

【0014】

一般式 2 を末端に有する重合体を製造する連鎖移動剤を用いる重合としては、ハロゲン化物を連鎖移動剤 (テローゲン) として用いる重合が挙げられる。ハロゲン化物として、四塩化炭素や四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等が用いられる。

＜リビングラジカル重合＞

リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、コバルトポルフィリン錯体 (J. Am. Chem. Soc. 1994、116、7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules、1994、27、7228)、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすく、制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、リビングラジカル重合では停止反応が起こりにくいため、分子量分布の狭い ($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0015】

「リビングラジカル重合法」は、その特性上、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入可能であることから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」 (例えば、Matyjaszewski ら、J. Am. Chem. Soc. 1995、117、5614、Macromolecules 1995、28、7901、Science 1996、272、866、あるいはSawamoto ら、Macromolecules 1995、28、1721を参照) は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し

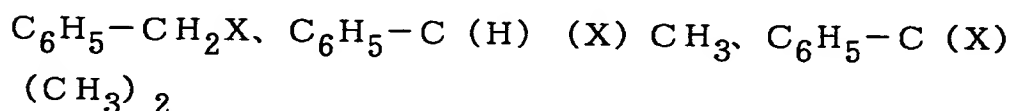
、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。本発明の方法においても、この原子移動ラジカル重合が好ましい。

【0016】

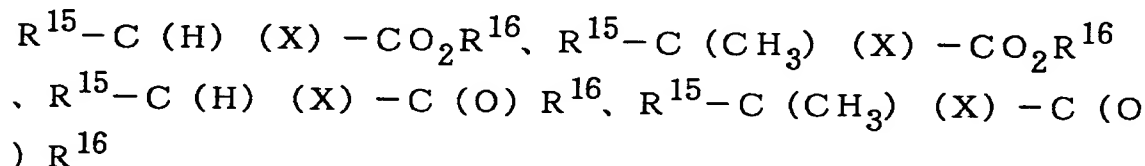
この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。

＜原子移動ラジカル重合の開始剤＞

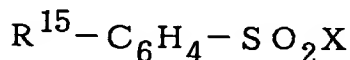
原子移動ラジカル重合法において用いられる有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を具体的に例示するならば、



（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素）



（式中、 R^{15} は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6 のアリール基、または炭素数 7～20 のアラルキル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素を表し、 R^{16} は炭素数 1～20 の一価の有機基を表す。）



（上記の各式において、 R^{15} は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、または炭素数 7～20 のアラルキル基、X は塩素、臭素、またはヨウ素）

等が挙げられる。

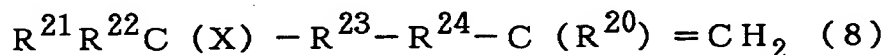
【0017】

また、重合を開始するもの以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端に官能基が導入された重合

体が得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基等が挙げられる。これらの官能基を持つ開始剤から製造された重合体に対し、後に述べる各種の方法により一般式1の基を導入して重合体(I)を製造し、リビングラジカル重合系に添加すると様々な官能基を末端に持つブロック共重合体が容易に得られる。

【0018】

アルケニル基を有する開始剤を用いると、一般式 1 の基を末端に有する重合体 (I) が容易に得られる。アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、一般式 8 に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^{20} は水素、またはメチル基、 R^{21} 、 R^{22} は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^{23} は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^{24} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基等と結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

【0019】

[illegible]

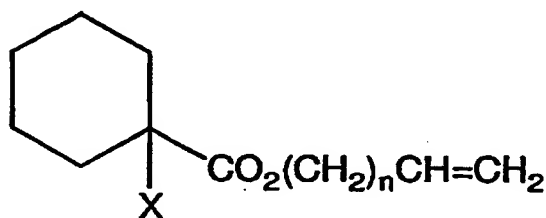
【0020】

一般式 8 で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$, $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$, $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$, $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$.

【0021】

【化3】



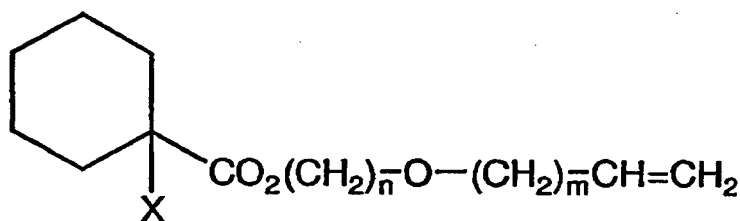
【0022】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$, $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$, $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$, $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$.

【0023】

【化4】



【0024】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$, o, m, p

$-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$, o, m,

$p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

o, m, $p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$,

o, m, $p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$, o, m, $p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

o, m, $p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$, o, m,

$p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$,

o, m, $p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

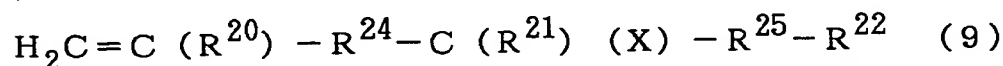
o, m, $p-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$, o, m,

$p-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$, o, m,

$p-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式9で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{24} 、Xは上記に同じ、 R^{25} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R^{24} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基（1個以上のエーテル結合を含んでも良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{25} としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^{24} が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{25} としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0025】

一般式9の化合物を具体的に例示するならば、

$CH_2=CHCH_2X$ 、 $CH_2=C(CH_3)CH_2X$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)CH_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)C(H)(X)CH_3$ 、 $CH_2=CHC(X)(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)C_2H_5$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)CH(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)C_6H_5$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)CH_2C_6H_5$ 、 $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_8C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$

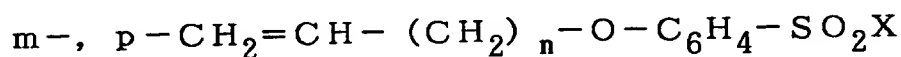
（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基）

等を挙げることができる。これらの内では、コスト及び入手の容易さ等から塩化アリル及び臭化アリルが好ましい。

【0026】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば

o-, m-, p- $CH_2=CH-(CH_2)_n-C_6H_4-SO_2X$ 、o-,



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

等である。

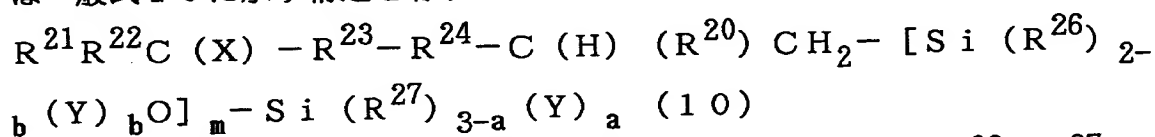
【0027】

アルケニル基を持つ開始剤の場合、その開始剤のオレフィンも重合末端と反応する可能性があるため、重合条件には注意が必要である。

また、アルケニル基を持つ開始剤から製造された重合体はそれ自身が重合体(I)となるが、成長末端も保持している。この成長末端はラジカル重合の成長末端としてだけでなく、この重合体(I)が添加されるリビングラジカル重合の開始剤と成りうる場合がある。この場合、本発明の狙いとする重合体同士の結合以外に、望まざる重合反応が起こる可能性がある。これを避けるために、この成長末端(多くの場合、ハロゲン基)を、アルカリ処理などで除去しても構わない。

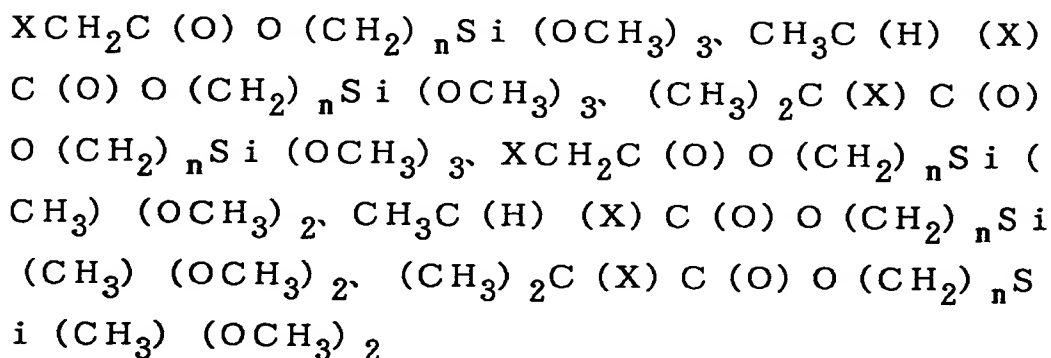
【0028】

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式10に示す構造を有するものが例示される。

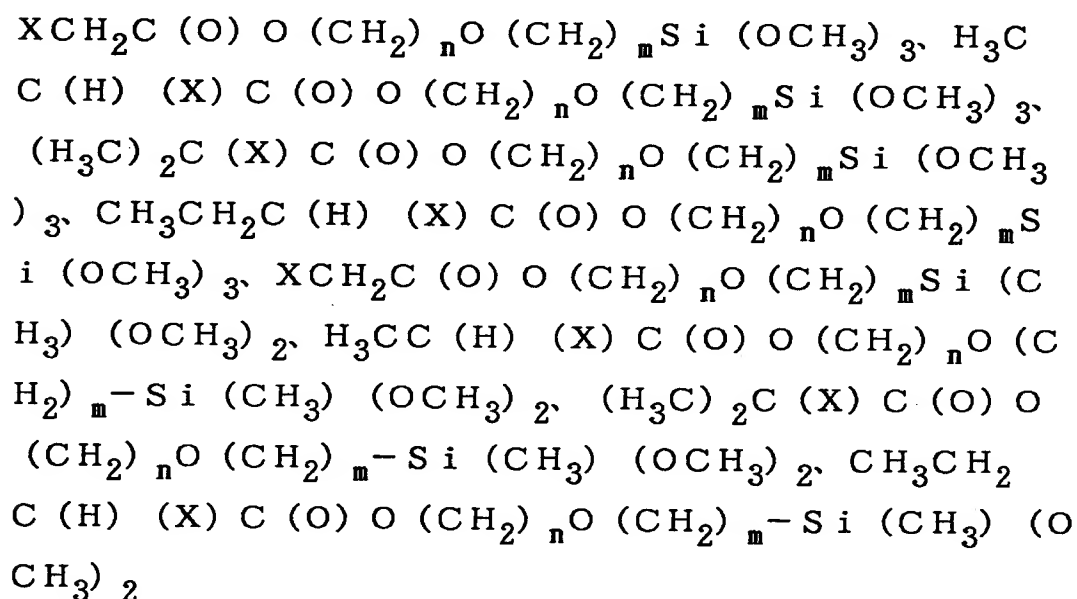


(式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、Xは上記に同じ。 R^{26} 、 R^{27} いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{26} または R^{27} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

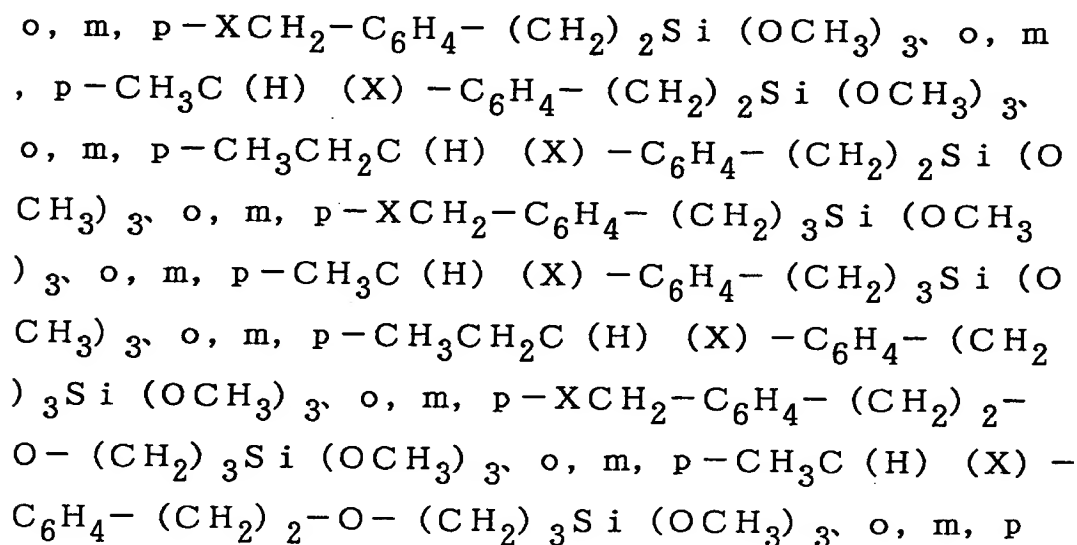
一般式10の化合物を具体的に例示するならば、

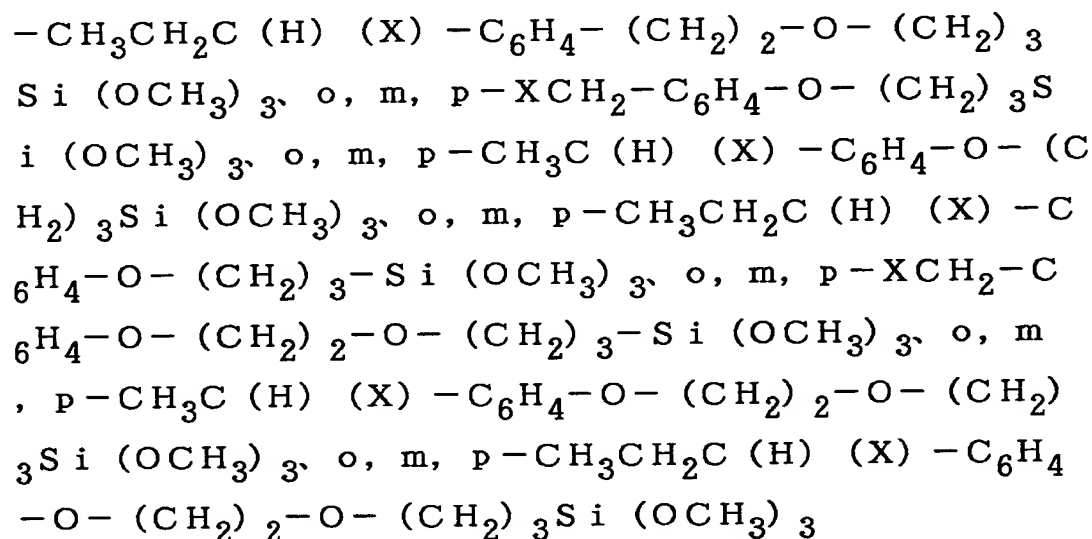


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

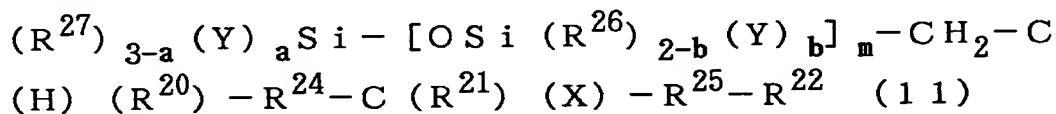




(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

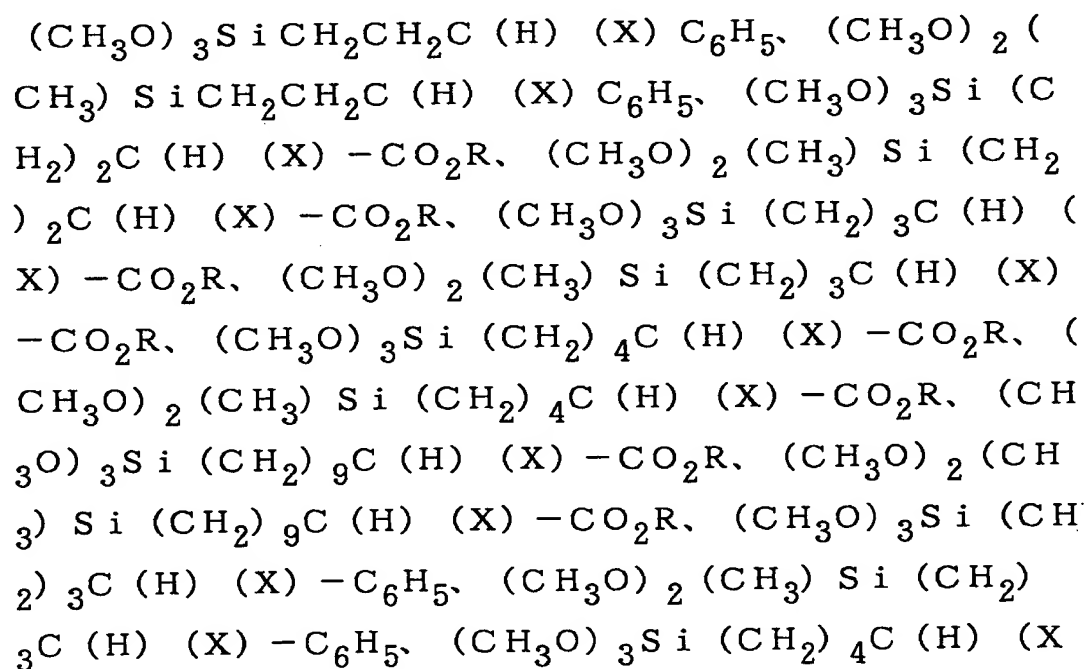
等が挙げられる。

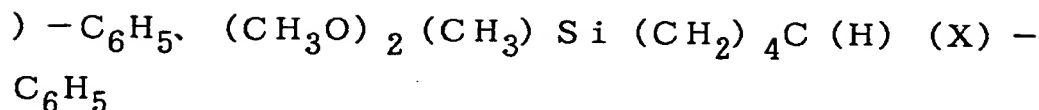
架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式11で示される構造を有するものが例示される。



(式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、



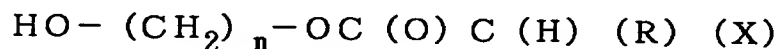


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基)

等が挙げられる。

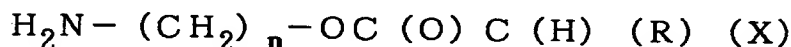
【0029】

ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

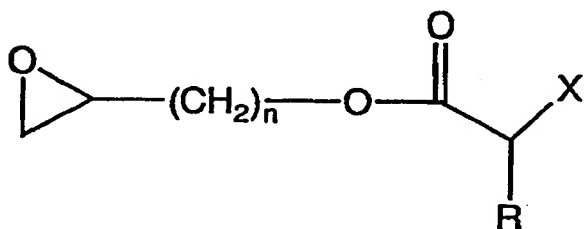


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

【0030】

【化5】



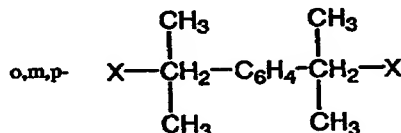
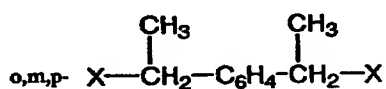
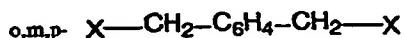
【0031】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、nは1~20の整数)

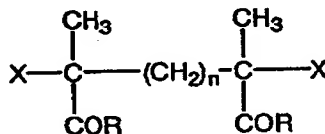
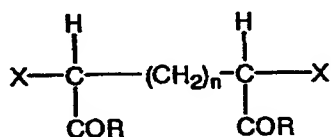
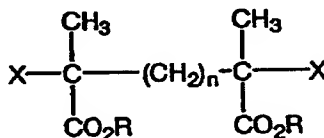
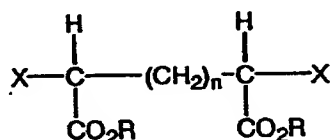
一般式2の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、

【0032】

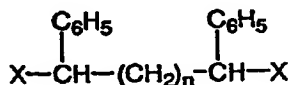
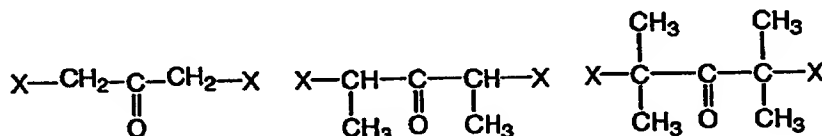
【化6】



(式中、C₆H₄はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



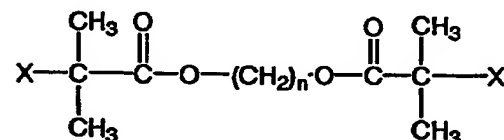
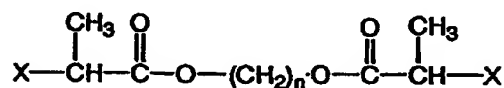
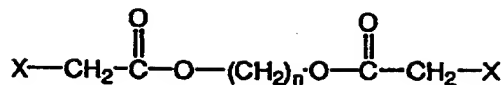
(式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0~20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



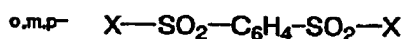
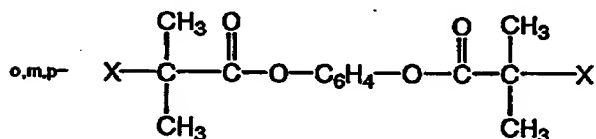
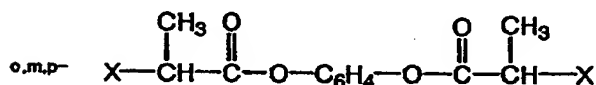
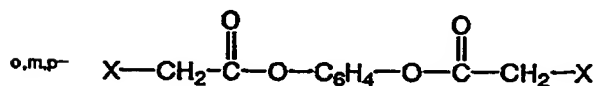
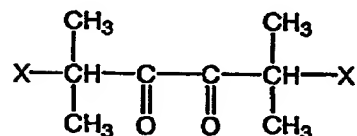
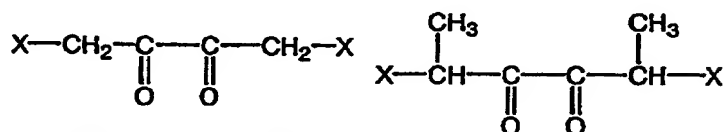
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

【0033】

【化7】



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【0034】

等があげられる。

<制御ラジカル重合のモノマー>

本発明の制御ラジカル重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に述べたものを用いることができる。

＜原子移動ラジカル重合の触媒＞

上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好ましいものとして、7、8、9、10、11族の遷移金属錯体が、さらに好ましいものとして、1価及0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレントリアミン (TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体 ($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$) も、触媒として好適である。

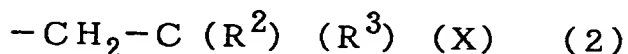
＜制御ラジカル重合の溶媒、温度＞

上記制御ラジカル重合、更にリビングラジカル重合、更に原子移動ラジカル重合は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又

は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、50～150℃の範囲である。

<末端変換方法>

上記のような方法等により製造された一般式2：



(式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来する1価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

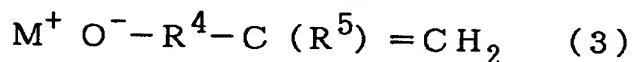
で表される末端構造を有するビニル系重合体のハロゲン基をアルケニル基含有置換基に変換することによっても、一般式1の基を末端に有する重合体(I)が製造される。

【0035】

この変換方法は特に限定されないが、以下のような方法が例示される。

<オキシアニオン置換>

重合体(I)は、一般式3：



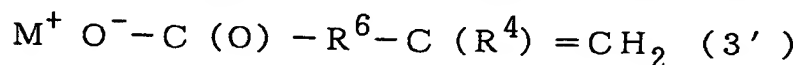
(式中、 R^4 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^5 は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。)

で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで、一般式2の末端ハロゲンを置換することによって製造することができる。

以下に、アルケニル基含有オキシアニオンによる置換法について詳述する。

【0036】

上記アルケニル基含有オキシアニオンを表す一般式3において、 R^4 及び R^5 は、上記のものと同一置換基であり、これらの具体例としては、上で例示したものが全て使用できる。特に、 R^4 が、 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^6-$ で表される場合には、上記一般式3は、上記一般式3'で表される。



上記一般式3において、 M^+ は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、好ましくは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。上記4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。

【0037】

上記一般式3で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの前駆体としては、 $H_2C=CH-CH_2-OH$ 、 $H_2C=CH-CH(CH_3)-OH$ 、 $H_2C=C(CH_3)-CH_2-OH$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_n-OH$ (n は、2~20の整数を表す。)、 $H_2C=CH-CH_2-O-(CH_2)_2-OH$ 、 $H_2C=CH-C(O)O-(CH_2)_2-OH$ 、 $H_2C=C(CH_3)-C(O)O-(CH_2)_2-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-C_6H_4-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-C_6H_4-CH_2-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-CH_2-OH$ 等が挙げられる。

【0038】

更に、上記一般式3で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの前駆体として、 $H_2C=CH-C(O)-OH$ 、 $H_2C=C(CH_3)-C(O)-OH$ 、 $H_2C=CH-CH_2-C(O)-OH$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_n-C(O)-OH$ (n は、2~20の整数を表す。)、 $H_2C=CH-(CH_2)_n-OC(O)-(CH_2)_m-C(O)-OH$ (m 及び n は、同一又は異なって、0~19の整数を表す。)、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-C_6H_4-C(O)-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-C_6H_4-C(O)-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-C(O)-OH$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-C$ (

O) -OH、o-, m-, p-H₂C=CH-(CH₂)_n-OC(O)-C₆H₄-C(O)-OH (nは、0~13の整数を表す。)等も挙げられる。

これらは、上記一般式3'で表すことができる化合物でもある。

【0039】

上記前駆体を塩基と作用させることによって、上記一般式3で表されるアルケニル基含有オキシアニオンを調製することができる。上記塩基としては各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が挙げられる。上記塩基の使用量は、上記前駆体に対して、0.5~5当量、好ましくは0.8~1.2当量である。

【0040】

上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合

して用いることができる。

【0041】

上記一般式3で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの具体的な製法について、更に説明する。例えば、前駆体として、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-H_2C=C$
 $H-CH_2-C_6H_4-OH$ を使用する場合であれば、不活性ガス雰囲気下の反応容器に、塩基、例えば、カリウム-*tert*-ブトキシドを仕込み、ジメチルアセトアミド等の溶媒中で懸濁分散させる。この分散液中に上記アリルフェノールを等モル加え、室温 $\sim 70^\circ C$ で30分 \sim 1時間反応させることにより、酸性プロトンがカリウムに置換されたアルケニル基含有オキシアニオンが得られる。

【0042】

M^+ が4級アンモニウムイオンであるアルケニル基含有オキシアニオンは、上記前駆体にアルキルアミン又はピリジン系化合物を直接作用させることにより得られるが、上記のような方法で M^+ がアルカリ金属イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによっても得られる。上記4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0043】

上記のような方法で調整される一般式3のアルケニル基含有オキシアニオンを、一般式2の末端構造を有するビニル系重合体と反応させることにより、一般式1で表される基を主鎖末端に有する重合体(I)を得ることができる。

ここで、本発明における「ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基」の意味について説明する。

【0044】

本発明のビニル系モノマーは、 $CH_2=C(R^2)(R^3)$ 〔式中、 R^2 、 R^3 は、同一又は異なって、1価の有機基又は水素原子、ハロゲン原子等の1価の無機基を表す。〕で表される化合物、あるいは、更にこの二重結合のメチ

レン基に置換基を持った無水マレイン酸のような化合物である。そして本発明は、ビニル系モノマーの重合反応により形成された重合体の末端部分の反応をおこなうことにより、末端にアルケニル基を導入するというものである。

【0045】

したがって、上記一般式2の $-\text{CH}_2(\text{R}^2)(\text{R}^3)-$ で表される部分はビニル系モノマーに由来し、それ故、 R^2 、 R^3 を「ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基」ということができる。

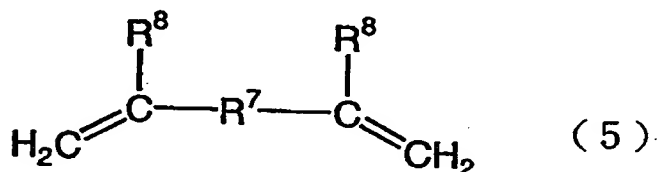
この反応は、既に述べた溶媒中、 $0\sim 150^\circ\text{C}$ で行うことができる。一般式3のアルケニル基含有オキシアニオンの使用量は、一般式2の末端構造に対して、 $1\sim 5$ 当量であり、好ましくは $1\sim 1.2$ 当量である。

<非共役ジエン>

一般式1の構造を末端に持つ重合体(I)は、種々のリビングラジカル重合により重合体を重合中あるいは重合終了後に、一般式5：

【0046】

【化8】

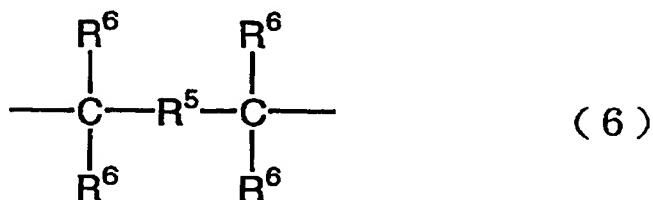


【0047】

{ R^7 は炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基あるいは一般式6：

【0048】

【化9】



【0049】

(上の式中、 R^9 は酸素原子、窒素原子あるいは炭素数 $1\sim 20$ の有機基、 R

¹⁰は水素原子あるいはメチル基であり同じでも異なってもよい)
の構造を持つ基であり、且つ、 R^8 は水素原子あるいはメチル基である}
で示される化合物を添加することによっても製造できる。

一般式5において、 R^7 の具体例としては、

- $(CH_2)_n-$ (n は1~20の整数)、 - $CH(CH_3)-$ 、 - C
 $H(CH_2CH_3)-$ 、 - $C(CH_3)_2-$ 、 - $C(CH_3)(CH_2CH$
 $3)-$ 、 - $C(CH_2CH_3)_2-$ 、 - $CH_2CH(CH_3)-$ 、 - $(C$
 $H_2)_n-O-CH_2-$ (n は1~19の整数)、
- $CH(CH_3)-O-CH_2-$ 、 - $CH(CH_2CH_3)-O-CH_2-$ 、
- $C(CH_3)_2-O-CH_2-$ 、 - $C(CH_3)(CH_2CH_3)-O-$
 CH_2- 、 - $C(CH_2CH_3)_2-O-CH_2-$ 、 - $(CH_2)_n-O-$
 $(CH_2)_m-$
(m, n は1~19の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 20$)、
- $(CH_2)_n-C(O)O-(CH_2)_m-$
(m, n は1~19の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 20$)、
- $(CH_2)_n-OC(O)-(CH_2)_m-C(O)O-(CH_2)_1-$
(1 は0~18の整数、 m, n は1~17の整数、ただし $2 \leq 1+m+n \leq 1$
8)、
- $(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-, -(CH_2)_n-o-, m$
 $-, p-C_6H_4-(CH_2)_m-$
(m は0~13の整数、 n は1~14の整数、ただし $1 \leq m+n \leq 14$)、
- $(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-O-(CH_2)_m-$ 、
(m は0~13の整数、 n は1~14の整数、ただし $1 \leq m+n \leq 14$)、
- $(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-O-CH(CH_3)-$ 、
(n は1~12の整数)、
- $(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-O-CH(CH_3)_2-$ 、
(n は1~11の整数)、
- $(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-C(O)O-(CH_2)_m-$ 、
(m, n は1~12の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 13$)、

$-(CH_2)_n-OC(O)-o-, m-, p-C_6H_4-C(O)O-(CH_2)_m-$

(m, n は 1~11 の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 12$)、

$-(CH_2)_n-o-, m-, p-C_6H_4-OC(O)-(CH_2)_m-$

(m, n は 1~12 の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 13$)、

$-(CH_2)_n-C(O)O-o-, m-, p-C_6H_4-(CH_2)_m-$

(m, n は 1~11 の整数、ただし $2 \leq m+n \leq 12$)、

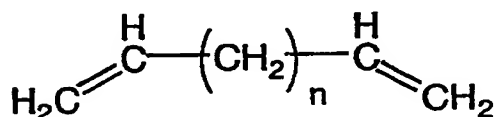
等が挙げられる。

【0050】

R^8 については水素原子あるいはメチル基であるが、水素原子が好ましい。
 R^7 が炭素数 1~20 のアルキル基である場合、その構造に制約はないが、以下のものが例示される。

【0051】

【化10】



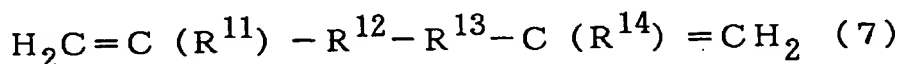
【0052】

原料入手の容易さから、 n は 2、4、6 のものが好ましい。

リビングラジカル重合の最中および終点において、一般式 5 で表されるアルケニル基を 2 つ持つ化合物を過剰量添加することが好ましい。重合の終点とは、単量体の好ましくは 80% 以上が反応した時点、さらに好ましくは 90% 以上が反応した時点である。

＜アルケニル基含有モノマー＞

重合体 (I) は、リビングラジカル重合による重合中あるいは重合終了後に、重合性の高いアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を添加することによっても製造できる。重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物は特に限定されないが、一般式 7 で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^{11} 、 R^{14} は水素またはメチル、 R^{12} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、またはortho-、meta-、para-フェニレン基、 R^{13} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

リビングラジカル重合により重合体を製造し、さらに、上記の重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる。リビングラジカル重合では、重合末端は重合活性を保持しており、新たにビニル系モノマーを添加すれば、再び重合が進行する。従って、重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つビニル系モノマーを添加すれば、重合活性なアルケニル基部分にラジカル付加反応が起こり、他のアルケニル基は未反応のまま残って、末端にアルケニル基を有する重合体を得られるわけである。このような第2のモノマーは、第1の重合が終了して重合体を単離してから、触媒とともに添加して新たに反応させてもよいし、重合の途中で(in-situ)添加して反応させてもよい。後者の場合、第1の重合のモノマー転化率は高いほどよく、好ましくは80%以上である。80%以下であると、アルケニル基が分子末端ではなく、側鎖に分布し、硬化物の機械特性を損なうことになる。

【0053】

この際、このような重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物は、重合末端の数(リビング重合であるので、開始剤の開始点の数にほぼ等しい)と等しい量を添加すれば、原理的にすべての末端に一つずつのアルケニル基が導入されることになるが、全末端にアルケニル基を確実に導入するためには、過剰量、具体的には、末端の数に対し、1~5倍用いるのがよい。5倍より多く用いると重合体の末端に高密度でアルケニル基が導入されることになり、硬化物物性上好ましくない。

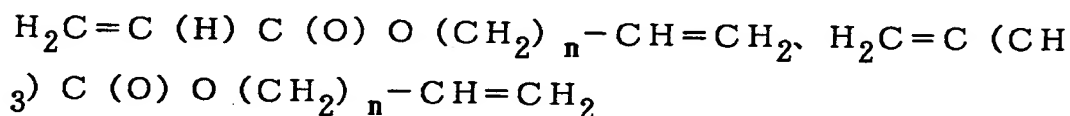
【0054】

一般式7において、 R^{12} がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^{12} がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。一般式7におけ

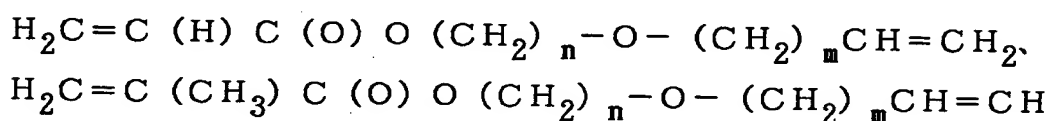
る R^{13} としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、ベンジル基等のアラルキル基、 $-CH_2CH_2-O-CH_2-$ や $-O-CH_2-$ 等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

【0055】

これらの中でも、入手が容易であるという点から、

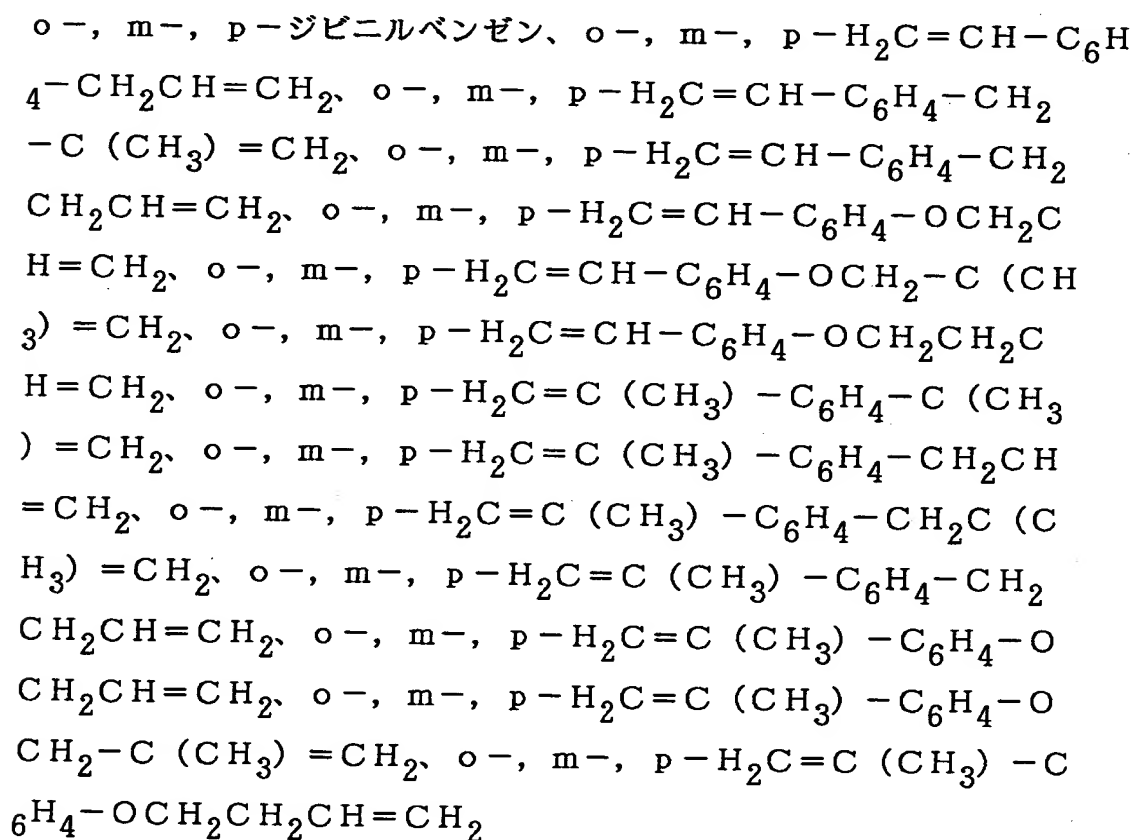


(上記の各式において、 n は0~20の整数)



2

(上記の各式において、 n は1~20の整数、 m は0~20の整数)



(ただし、上記化学式中、 C_6H_4 はフェニレン基を示す。)が好ましい。

ブロック共重合体の製造

本発明において、上述した重合体（I）をリビングラジカル重合系に添加することによりブロック共重合体が製造される。

【0056】

このリビングラジカル重合の条件としては、重合体（I）の製造について記述してきたものと同様のものが好適に利用できる。

＜モノマー＞

このリビングラジカル重合に用いるモノマーは、重合体（I）の製造について記述してきたものと同様のものが好適に利用できる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

＜開始剤＞

このリビングラジカル重合、特に原子移動ラジカル重合に用いる開始剤は、重合体（I）の製造について記述してきたものと同様のものが好適に利用できる。

＜触媒＞

このリビングラジカル重合、特に原子移動ラジカル重合に用いる触媒は、重合体（I）の製造について記述してきたものと同様のものが好適に利用できる。

＜重合条件＞

このリビングラジカル重合、特に原子移動ラジカル重合を実施する溶媒、温度等の重合条件は、重合体（I）の製造について記述してきたものと同様のものが好適に利用できる。

＜重合体（I）添加＞

重合体（I）のリビングラジカル重合系への添加時期は特に限定されないが、重合終期が好ましい。また、重合体（I）はその製法によっては末端にリビングラジカル重合の開始剤となる基を持つものがある。例えば、アリルハライドを開始剤として原子移動ラジカル重合を行い、重合体（I）を製造した場合が挙げられる。この場合には、この部分から再びリビングラジカル重合が開始する可能性があるため、それを嫌う場合にも、添加は重合終期でモノマーがほとんどない状態が好ましい。

【0057】

重合体（I）を添加する量は、特に限定されないが、リビングラジカル重合の成長末端の数と、重合体（I）の一般式1で示される末端の数が一致することが好ましい。

重合体（I）の添加は、そのまま添加しても構わないし、リビングラジカル重合に悪影響を与えない溶媒に溶解して添加しても構わない。

ブロック共重合体の構造

本発明のブロック共重合体の構造としては、特に限定されないが、以下のよう

に重合体（I）と、それを添加するリビングラジカル重合により分類される。

一般式1で表される基を1分子あたり1つ持つ重合体（I）と、1官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり1つ持つ重合体（I）と、2官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり1つ持つ重合体（I）と、多官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり2つ持つ重合体（I）と、1官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり2つ以上持つ重合体（I）と、1官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり2つ持つ重合体（I）と、2官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり複数個持つ重合体（I）と、多官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、等である。

の場合にはA B型のブロック共重合体、又はの場合にはA B A型のブロック共重合体、又はの場合には星型のブロック共重合体、の場合にはマルチブロック共重合体、の場合には架橋したブロック共重合体が得られる。

【0058】

各重合体ブロックは、様々な種類のものが合成できる。例えば、A B A型のブロック共重合体において、Aとしてガラス転移点の高い（具体的には限定はされないが、25℃以上）重合体、Bとしてガラス転移点の低い（具体的には限定はされないが、25℃以下）重合体を重合した場合、熱可塑性エラストマーとしての性質が期待される。星型重合体の場合も同様に、外側にガラス転移点が高い重合体ブロック、内側にガラス転移点の低い重合体ブロックを用いると熱可塑性エラストマーとしての性質が期待される。

【0059】

よって、本発明によれば、様々な種類のブロックを様々な順序で組み合わせたブロック共重合体を得られ、熱可塑性エラストマーや耐衝撃改良材等の様々な用途に利用することができる。

用途

<熱可塑エラストマー>

本発明の製法により得られるブロック共重合体は、既存のスチレン系エラストマーと同等の用途に使用できる。具体的には、樹脂やアスファルトの改質用途、樹脂とブロック体とのコンパウンド用途（必要に応じて可塑剤や充填材、安定剤等を加えてもよい）、熱硬化性樹脂の収縮防止剤、粘・接着剤、制振材のベースポリマーとして使用することができる。具体的な応用分野としては、自動車の内装・外装部品、電気・電子分野、食品の包装用フィルムやチューブ、医薬・医療用容器やシール性物品等が挙げられる。

<耐衝撃性改良材>

また、本発明の製法により得られるブロック共重合体は、それ自身でも耐衝撃性を有する樹脂として成形材料となりうるが、種々の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂と混合して用いるとこれらの樹脂に高度の耐衝撃性を付与できる耐衝撃性改良剤となりうる。このほか、加工性改良剤、相溶化剤、艶消し剤、

耐熱性改良剤などとして使用できる。

【0060】

本発明のブロック共重合体を添加して耐衝撃性を改良しうる熱可塑性樹脂としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂の混合物、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および（メタ）アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル系単量体70～100重量%とこれらのビニル系単量体と共重合可能なたとえばエチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどの他のビニル系単量体および（または）ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系単量体など0～30重量%とを重合して得られる単独重合体または共重合体、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の混合物などをあげることができるが、これらに限定されることなく、熱可塑性樹脂樹脂が広く使用可能である。特にポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂などが耐候性、耐衝撃性などの特徴を出しやすく好ましい。

【0061】

本発明のブロック共重合体を各種樹脂に添加する方法としては、バンバリーミキサー、ロールミル、二軸押出機等の公知の装置を用い、機械的に混合しペレット状に賦形する方法をあげることができる。押出賦形されたペレットは、幅広い温度範囲で成形可能であり、成形には、通常の射出成形機、ブロー成形機、押出成形機などが用いられる。

【0062】

さらに、この樹脂組成物には、必要に応じて耐衝撃性改良剤、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤などを配合し得る。具体的には、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体（MBS樹脂）、アクリル系グラフト共重合体、アクリル-シリコン複合ゴム系グラフト共重合体などの耐衝撃性改良剤；トリフェニルホスファイトなどの安定剤；ポリエチレンワックス

、ポリプロピレンワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリクレ
 ジルホスフェート等のホスフェート系難燃剤、デカブロモビフェニル、デカブ
 ロモビフェニルエーテルなどの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどの難燃剤
 ；酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの顔料；ガラス繊維、アスベスト、ウ
 ォラストナイト、マイカ、タルク、炭酸カルシウムなどの充填剤などがあげら
 れる。

【0063】

【発明の効果】

本発明によれば、リビングラジカル重合による重合系にアルケニル基を末端
 に有する重合体を添加することにより、容易にこれらの重合体が結合したプロ
 ック共重合体を得られる。また、添加される重合体を制御ラジカル重合さら
 にはリビングラジカル重合により製造することにより、結合する重合体ブロック
 の分子量がよく制御されたブロック共重合体を得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、様々な重合体とリビングラジカル重合ポリマーとのブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明は、少なくとも一つの末端にアルケニル基を有する重合体（I）をリビングラジカル重合系に添加することによりブロック共重合体が容易に製造される。更に、該重合体（I）は制御ラジカル重合、好ましくはリビングラジカル重合、更に好ましくは原子移動ラジカル重合を利用することにより、容易に分子量が制御されて製造され、結果として、結合する重合体ブロックの分子量がよく制御されたブロック共重合体を得られる。

特平 10-207328

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000000941

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

【氏名又は名称】

鐘淵化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

